



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(17) Veröffentlichungsnummer: **0 531 861 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **92114907.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C08L 69/00, C08K 5/42**

(22) Anmeldetag: **01.09.92**

(30) Priorität: **12.09.91 DE 4130331**

(71) Anmelder: **BAYER AG**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.03.93 Patentblatt 93/11

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(72) Erfinder: **Weider, Richard, Dr.**

Quettinger Strasse 78

W-5090 Leverkusen(DE)

Erfinder: **Scholl, Thomas, Dr.**

Alte Wipperfürther Strasse 24a

W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: **Kircher, Klaus, Dr.**

Alfred-Kubin-Strasse 2

W-5090 Leverkusen(DE)

Erfinder: **Horn, Klaus, Dr.**

Bodelschwinghstrasse 12

W-4150 Krefeld(DE)

(54) **Flammwidrige Polycarbonatformmassen.**

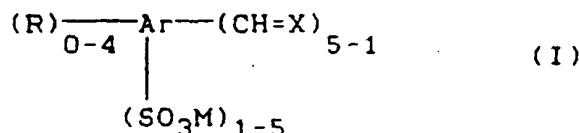
(57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind flammwidrige Polycarbonatformmassen mit einem Gehalt an halogenfreien Sulfonsäuresalzen aromatischer Aldehyde oder an Acetalen dieser Aldehyde sowie ein Verfahren zur Herstellung der flammwidrigen Polycarbonatformmassen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind flammwidrige Polycarbonatformmassen mit einem Gehalt an halogenfreien Sulfonsäuresalzen aromatischer Aldehyde oder an Acetalen dieser Aldehyde in Mengen von 0,005 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polycarbonat und halogenfreiem Sulfonsäuresalz, gegebenenfalls in Kombination mit anorganischen Sulfaten.

Die Wirkung von aromatischen Sulfonsäuresalzen als Flammeschutzzusatz für Polycarbonat ist bekannt und z.B. in US 3 933 734 oder US 3 940 366 beschrieben. Auch Sulfonsäuresalze von aromatischen Carbonsäuren, Carbonsäureestern und Ketonen sind bereits beschrieben (US 3 953 399; US 3 926 908; US 4 104 246). Die Beispiele in den genannten Patentschriften belegen, daß die dort genannten halogenfreien Sulfonate wesentlich schlechter zu bewerten sind als die dem bevorzugten Bereich zugehörigen halogenhaltigen Salze. Insbesondere wurden alle mit monomeren, halogenfreien Zusätzen geprüften Mischungen selbst bei einer Dosierung von 1 Gew.-% und bei Prüfkörperdicken zwischen 3,2 und 1,6 mm als "brennend abtropfend" klassifiziert.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß aromatische Polycarbonatkombinationen mit halogenfreien Sulfonsäuresalzen von aromatischen Aldehyden und deren Acetalderivaten gegebenenfalls in Kombination mit anorganischen Sulfaten deutlich schneller verlöschen und weniger zum Abtropfen neigen, als die in obigen Patentschriften beschriebenen halogenfreien Verbindungen. Sie erreichen in ihrer Wirkung halogenhaltige Sulfonate wie zum Beispiel das Perfluorbutansulfonat. Insbesondere läßt sich mit ihnen in sehr geringer Dosierung ohne Zusatz von weiteren Additiven die UL-94 Brennbarkeitsklasse VO in 3,2 mm dicken Prüfkörpern erreichen. Dies ist um so überraschender, als sie selbst chemisch sehr ähnliche Verbindungen wie die oben erwähnten Carbonsäuren oder Ketone in ihrer Wirkung übertreffen. Die höhere Flammwidrigkeit zeigt sich z.B. bei 1,6 mm dicken Prüfkörpern, bei denen die erfindungsgemäßen Zusätze zu wesentlich niedrigeren Weiterbrennzeiten führen. Die erfindungsgemäßen Sulfonate zeigen auch weitere Vorteile wie gute Zugänglichkeit, geringen Preis und verbesserte Farbe der Polycarbonatkombinationen.

25 Geeignete halogenfreie Sulfonsäuresalze sind vorzugsweise solche der Formel (I)



worin

35 Ar ein aromatischer Rest mit ein bis 4 aromatischen Ringen ist,
 M für ein Metall der Gruppen 1a, 1b, 2a oder 2b des Periodischen Systems der Elemente steht,
 R Wasserstoff, ein halogenfreies C₁-C₆-Alkyl, ein halogenfreies C₆-C₁₀-Aryl, ein halogenfreies C₁-C₆-Alkoxy, eine halogenfreie Acylamino- oder eine halogenfreie Acylimino-Gruppe ist und
 40 X für Sauerstoff oder eine halogenfreie polyvalente Gruppe der Struktur R'(-O)₂₋₆ oder für zwei halogenfreie monovalente R'-O-Reste steht,

wobei R' ein gegebenenfalls verzweigter, halogenfreier C₂-C₂₀-Alkyl- beziehungsweise -Alkylen-, halogenfreier C₆-C₁₀-Aryl - beziehungsweise -Arylen- oder halogenfreier C₇-C₂₀-Aralkyl-Rest beziehungsweise -Aralkylen-Rest ist, der gegebenenfalls mehrere Struktureinheiten (I) verbindet.

45 Es können erfindungsgemäß alle aromatischen Polycarbonate verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Polycarbonate verwendet, die durch Umsetzung von Diphenolen, insbesondere von Dihydroxydiarylkannen, mit Phosgen oder Diestern der Kohlensäure erhältlich sind, wobei außer den unsubstituierten Dihydroxydiarylkannen auch solche geeignet sind, deren Arylreste in o- und/oder m-Stellung zur Hydroxylgruppe Methylgruppen tragen.

Ebenso sind verzweigte Polycarbonate geeignet. Als Kettenabbrecher dienen beispielsweise Monophenole, als Verzweiger beispielsweise Tris- oder Tetraphenole.

Die Polycarbonate sind vorzugsweise aus halogenfreien phenolischen Komponenten aufgebaut.

Die erfindungsgemäß flammwidrig auszurüstenden thermoplastischen Polycarbonate sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar.

Erfindungsgemäß zu verwendende Polycarbonate sind thermoplastische, aromatische Homopolycarbonate und Copolycarbonate, denen z.B. ein oder mehrere der folgenden Diphenole zugrunde liegen:
 55 Hydrochinon
 Resorcin
 Dihydroxydiphenyle

Bis-(hydroxyphenyl)-alkane
 Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane
 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide
 Bis-(hydroxyphenyl)-ether

5 Bis-(hydroxyphenyl)-ketone
 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide
 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone
 α,α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole
 sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen. Diese und weitere geeignete Diphenole sind
 10 z.B. in den US-Patentschriften 3 028 365, 3 275 601,
 3 148 172, 3 062 781, 2 991 273, 3 271 367, 2 999 835, 4 982 014 und 2 999 846, in den deutschen
 Offenlegungsschriften 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 956, 2 211 957, der franz. Patentschrift 1 561
 15 518 und in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York, 1964" beschrieben.

15 Bevorzugte Diphenole sind z.B.:
 4,4'-Dihydroxydiphenyl
 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan
 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan

20 α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol
 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan
 Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan
 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan
 Bis-(3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon

25 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan
 α,α' -Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol und
 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.
 Besonders bevorzugte Diphenole sind z.B.:

30 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan
 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan
 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und
 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan.

35 Bevorzugte aromatische Polycarbonate sind solche, denen ein oder mehrere der als bevorzugt genannten Diphenole zugrunde liegen. Besonders bevorzugt werden Copolycarbonate, denen 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und eines der anderen als besonders bevorzugt genannten Diphenole zugrunde liegen. Besonders bevorzugt sind weiterhin Homopolycarbonate aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan oder aus 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

40 Die aromatischen Polycarbonate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so z.B. nach dem Schmelzumesterungsverfahren aus Bisphenol und Diphenylcarbonat und dem Zweiphasengrenzflächenverfahren aus Bisphenolen und Phosgen, wie es in der obengenannten Literatur beschrieben ist.

45 Die aromatischen Polycarbonate können durch den Einbau geringer Mengen, vorzugsweise von Mengen zwischen 0,05 und 2,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Diphenole), an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxygruppen verzweigt sein`

Polycarbonate dieser Art sind z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 533, 1 595 762, 2 116 974, 2 113 347, der britischen Patentschrift 1 079 821, der US-Patentschrift 3 544 514 und in der deutschen Offenlegungsschrift 2 500 092 beschrieben.

Einige der verwendbaren Verbindungen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxygruppen sind

50 beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-isopropyl-phenol, 2,6-Bis-(2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)phenyl)-ortho-terephthalsäureester, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, Tetra-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenoxy)-methan und 1,4-Bis-((4',4"-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol. Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoësäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(4-hydroxy-3-methyl-phenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Die aromatischen Polycarbonate sollen in der Regel mittlere Gewichtsmittel-Molekulargewichte \bar{M}_w von 10 000 bis über 100 000, vorzugsweise von 20 000 bis 40 000 haben, ermittelt durch Messungen der rel. Viskosität in CH_2Cl_2 bei 25 °C und einer Konzentration von 0,5 g in 100 ml CH_2Cl_2 .

Zur Einstellung des Molekulargewichts \bar{M}_w der Polycarbonate werden in bekannter Weise Kettenabbrecher, wie beispielsweise Phenol oder Halogenphenole oder Alkylphenole in den berechneten Mengen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonatformmassen werden nach üblichen Verfahren z.B. durch Mischen der Zusätze mit dem Polycarbonatgranulat und anschließende Verarbeitung oder durch Zudosierung eines Konzentrats der entsprechenden Zusätze in Polycarbonat in das zu verarbeitende Granulat hergestellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit außerdem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonatformmassen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die halogenfreien Sulfonsäuresalze der aromatischen Aldehyde oder der Acetale dieser Aldehyde gegebenenfalls in Kombination mit anorganischen Sulfaten entweder als solche oder in Form eines Polycarbonatkonzentrats mit dem flammwidrig auszurüstenden Polycarbonatharz in üblicher Weise vermischt und anschließend verarbeitet.

Neben den erfindungsgemäß einzusetzenden Sulfonsäuresalzen können noch weitere, an sich bekannte Zusatzstoffe wie Glasfasern, Füllstoffe, Pigmente, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Hydrolyseschutzmittel, Entformungshilfen sowie bekannte polymere, das brennende Abtropfen verhindernde anti-dripping-Mittel wie z.B. Teflon in die erfindungsgemäßen Polycarbonatformmassen eingearbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Sulfonsäuresalze leiten sich von aromatischen, Aldehydgruppen tragenden Sulfonsäuren ab, die leicht nach bekannten Verfahren z.B. aus den zugrunde liegenden Aldehyden durch Sulfonierung, aus aromatischen Halogenaldehyden durch Austausch des Halogens gegen die Sulfonatgruppe oder aus den Sulfonaten durch Formylierung hergestellt werden. Die flammsschützende Wirkung wird sowohl von den Aldehyden selbst als auch von ihnen, durch säurekatalysierte Umsetzung mit Alkoholen oder Phenolen unter Wasserabspaltung erhältlichen Acetalderivaten ausgeübt. Bei Verwendung von Monoalkoholen entstehen die acyclischen Acetale mit zwei Resten R' pro Aldehydgruppe, aus Diolen oder ortho-Diphenolen entstehen die einfachen cyclischen Acetale, bei Verwendung von Tri- oder Tetraalkoholen oder -phenolen werden jeweils zwei Aldehydgruppen über dem Alkohol- oder Phenolrest miteinander verknüpft. Sind in dem aromatischen Sulfonat mehr als eine Aldehydgruppe enthalten oder im zur Acetalisierung verwendeten Alkohol oder Phenol mehr als zwei Hydroxygruppen, können die entsprechenden Acetale auch oligomerer oder polymerer Art sein.

Als erfindungsgemäße Aldehydgruppen-haltige Sulfonate können zum Beispiel folgende Verbindungen in Form ihrer Metallsalze eingesetzt werden:

2-Formyl-benzolsulfonsäure, 3-Formyl-benzolsulfonsäure, 4-Formyl-benzolsulfonsäure, 5-Formyl-2-methyl-benzolsulfonsäure, 5-Formyl-2-methoxy-benzolsulfonsäure, 5-Formyl-2-hexadecyloxy-benzolsulfonsäure, 2-Formyl-benzol-1,5-disulfonsäure, 2,4-Diformyl-benzolsulfonsäure, 2-Formyl-5-phenyl-benzolsulfonsäure, Biphenyl-4'-formyl-4-sulfonsäure, Biphenyl-4,4'-bis-formyl-2,2'-disulfonsäure, 2-Formyl-5-(acetylamino)-benzolsulfonsäure oder 2-Formyl-5-(phthalimino)-benzolsulfonsäure, oder deren Acetale, die zum Beispiel durch Umsetzung oben genannter Aldehyde mit folgenden Hydroxyverbindungen erhältlich sind:
Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutylalkohol, Isopentylalkohol, 2-Ethylhexanol, Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, 3-Phenyl-1-propanol, Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butylenglycol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, Neopentylglycol, 2,5-Hexandiol, 2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiol, 2,2-Diethyl-1,3-propandiol, Glycerin, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol, 1,1,1-Trimethylol-propan, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexanidmethanol, Bis-hydroxymethyl-hexahydro-4,7-methano-indan, Brenzkatechin, 1,4-Bis-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 4-tert.-Butyl-brenzkatechin, 2,3-Naphthalindiol, 1,8-Naphthalindiol, 2,2'-Dihydroxybiphenyl, 3,4-Dihydroxybiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)-propan oder 2,2-Bis-(4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl)-propan, Glycerin-1-phenylether, Glycerin-1-(nonylphenyl)-ether, Glycerin-1-(p-cumyl-phenyl)-ether, 2,2-Bis-(4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl)-propan und 1-Stearin.

Das Metallkation der Sulfonate kann aus der Gruppe Ia, b oder IIa, b des Periodensystems stammen. Insbesondere kommen Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Zink in Betracht. Bevorzugt sind die Metalle aus der Alkali- und Erdalkaligruppe.

Der Anteil der erfindungsgemäßen Sulfonsäuresalze in der Polycarbonatkomposition kann in weiten Grenzen variiert werden. Oberhalb von 10 Gew.-% treten jedoch unerwünschte Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des Polycarbonats auf, während bei Zusatzmengen unter 0,005 Gew.-% die flammsschützende Wirkung verloren geht. Da die flammsschützende Wirkung bereits mit sehr geringen Zusatzmengen erreicht wird, werden die erfindungsgemäßen Sulfonsäuresalze bevorzugt in Mengen zwischen 5 und 0,01 Gew.-% zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Sulfonsäuresalze können sowohl in reiner Form als auch in technischer Qualität eingesetzt werden, die durch einen zwischen 0 und 50 Gew.-% betragenden Anteil an anorganischen Sulfaten wie z.B. Natrium- oder Kaliumsulfat gekennzeichnet ist. In bestimmten Fällen können solche Kombinationen synergistische Effekte zeigen.

5 Alle erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (I) besitzen unabhängig von der Art der Gruppe X eine hohe flammschützende Wirkung. Wegen der besseren Zugänglichkeit werden die Verbindungen, in denen X für Sauerstoff steht bevorzugt.

10 Besonders bevorzugt werden die Salze der 2- und der 4-Formyl-benzolsulfonsäure sowie deren Acetalderivate, insbesondere jedoch die Salze der 2-Formylbenzolsulfonsäure und der 4-Formylbenzolsulfonsäure.

15 Die erfindungsgemäßen Polycarbonatformmassen können auf üblichen Verarbeitungsmaschinen nach bekannten Methoden zu beliebigen Formkörpern, auch zu Folien, verarbeitet werden.

20 Die erfindungsgemäßen flammwidrigen Polycarbonatformmassen eignen sich zur Herstellung von Spritzguß- oder Extrusionsartikeln, an die erhöhte Anforderungen bezüglich Flammwidrigkeit gestellt werden, z.B. im Elektro-, Bau-, Fahrzeug- oder Flugzeugbereich.

Beispiele

Beispiel 1 bis 13:

25 99,9 Teile eines mit Entformungshilfe ausgerüsteten aromatischen Polycarbonats aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Schmelzindex 7 bis 10 (300 °C); Makrolon 2805, Handelsprodukt der Bayer AG) wurden unter Zusatz von 0,1 Teilen nachfolgender Zusätze bei 300 °C compoundiert und das erhaltene Granulat zu Prüfstäben mit den Abmessungen 127 x 12,7 x 3,2 mm verspritzt. Die Prüfstäbe wurden dann einer Brennbarkeitsprüfung gemäß der Vorschrift UL 94 (Brennbarkeit fester Kunststoffproben, Underwriters Laboratories) unterworfen und den Brennbarkeitsklassen VO bis V2 bzw. nicht bestanden (V n.b.) zugeordnet. Zusätzlich wurden die mittleren Nachbrennzeiten aus jeweils 5 Beflammungsversuchen in Sekunden bestimmt. Die Farbe der Prüfstäbe wurde visuell beurteilt und mit Farbzahlen von 1 bis 5 benotet:

- 30 1: farblos,
- 2: sehr geringer Gelbstich,
- 3: geringer Gelbstich,
- 4: deutlicher Gelbstich,
- 5: starke Verfärbung.

35 Die Tabelle zeigt die Ergebnisse der Prüfungen mit verschiedenen erfindungsgemäßen Zusätzen im Vergleich zu nicht flammgeschütztem Material.

40

45

50

55

Nr.	Zusatz (0,1 Gew.-%)	UL 94 Klasse	Brennzeit [sec]	Farbe
5	1 Vergleich ohne Zusatz	V n.b.	33	1
	2 2-Formyl-benzolsulfonsäure-Natrium	VO	6,8	1-2
	3 2-Formyl-benzolsulfonsäure-ethylenacetal-Natrium	VO	4,8	3
10	4 5-Formyl-2-methyl-benzolsulfonsäure-Natrium	VO	5,8	2
	5 5-Formyl-2-methoxy-benzolsulfonsäure-Natrium	V1	8,2	1
	6 2-Formyl-benzol-1,5-disulfonsäure-di-Natrium	V2	14,2	2
	7 2-Formyl-benzolsulfonsäure-2,2-dimethylpropyl-1,3-en-acetal-Natrium	VO	5,8	2
15	8 2-Formyl-benzolsulfonsäure-cyclohexyl-1,2-en-acetal-Natrium	VO	4,8	2
	9 4-Formyl-benzolsulfonsäure-Natrium	VO	6,0	1-2
	10 Biphenyl-4'-formyl-4-sulfonsäure-Natrium	VO	7,0	1
	11 2-Formyl-benzolsulfonsäure-Natrium (technisch, enthält 23 Gew.-% Natriumsulfat)	VO	7,0	2
20	12*) 2-Formyl-benzolsulfonsäure-Natrium (technisch, enthält 23 Gew.-% Natriumsulfat)	VO	6,8	1
	13*) 2-Formyl-benzolsulfonsäure-Natrium (rein)	V1	8,0	1

*) 0,03 Gew.-% Zusatz

25

Beispiel 14 bis 22:

99,9 Teile eines mit Entformungshilfe ausgerüsteten aromatischen Polycarbonats aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Schmelzindex 7 bis 10 (300 °C); Makrolon 2805, Handelsprodukt der Bayer AG) wurden unter Zusatz von 0,1 Teilen nachfolgender Zusätze bei 300 °C compoundiert und das erhaltene Granulat zu Prüfstäben mit den Abmessungen 127 x 12,7 x 1,6 mm verspritzt. Die Beurteilung erfolgte wie in den Beispielen 1 bis 13. Beispiel 14 bis 17 sind erfahrungsgemäß, 18 bis 22 dienen zum Vergleich. Die formylgruppenhaltigen Zusätze zeigen überraschenderweise bei gleicher Dosierung deutlich kürzere Nachbrennzeiten als die chemisch sehr ähnlichen Vergleichsverbindungen ohne die Aldehydfunktion und erreichen die Wirkung eines halogenierten Sulfonats (Beispiel 18).

Nr.	Zusatz (0,1 Gew.-%)	UL 94 Klasse	Brennzeit [sec]	Farbe
40	14 2-Formyl-benzolsulfonsäure-Natrium	V2	7,4	1-2
	15 5-Formyl-2-methyl-benzolsulfonsäure-Natrium	V2	8,4	2
	16 2-Formyl-benzolsulfonsäure-ethylenacetal-Natrium	V2	9,6	3
	17 5-Formyl-2-methoxy-benzolsulfonsäure-Natrium	V2	9,8	1
	18 Perfluorbutansulfonsäure-Kalium	V2	9,2	1
45	19 4-Acetylbenzolsulfonsäure-Natrium	V2	10,2	2-3
	20 4-Sulfo-benzoësäureethylester-Natrium	V2	11,4	1
	21 Xylylendisulfonsäure-di-Natrium	V2	12,6	4
	22 2-Nitrobenzolsulfonsäure-Natrium	V2	15,6	5

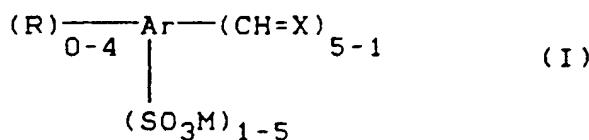
50

Patentansprüche

1. Polycarbonatformmassen mit einem Gehalt an halogenfreien Sulfonsäuresalzen aromatischer Aldehyde oder an Acetalen dieser Aldehyde in Mengen von 0,005 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht aus Polycarbonat und halogenfreiem Sulfonsäuresalz.
2. Polycarbonatformmassen mit einem Gehalt von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% an halogenfreiem Sulfonsäuresalz.

3. Polycarbonatformmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonsäuresalze der Formel (I)

5



10

entsprechen,

worin

15 Ar ein aromatischer Rest mit ein bis 4 aromatischen Ringen ist,
 M für ein Metall der Gruppen 1a, 1b, 2a oder 2b des Periodischen Systems der Elemente steht,
 R Wasserstoff, ein halogenfreies C₁-C₆-Alkyl, ein halogenfreies C₆-C₁₀-Aryl, ein halogenfreies C₁-C₆-Alkoxy, eine halogenfreie Acylamino- oder eine halogenfreie Acylimino-Gruppe ist und
 20 X für Sauerstoff oder eine halogenfreie polyvalente Gruppe der Struktur R'(-O)₂₋₆ oder für zwei halogenfreie monovalente R'-O-Reste steht,

wobei R' ein gegebenenfalls verzweigter, halogenfreier C₂-C₂₀-Alkyl- beziehungsweise -Alkylen-, halogenfreier C₆-C₁₀-Aryl- beziehungsweise Arylen- oder halogenfreier C₇-C₂₀-Aralkyl-Rest beziehungsweise -Aralkylen-Rest ist, der gegebenenfalls mehrere Struktureinheiten (I) verbindet.

25 4. Polycarbonatformmassen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß M für ein Metall der Gruppen 1a oder 2a steht.

5. Polycarbonatformmassen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß X Sauerstoff ist.

30 6. Polycarbonatformmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfonsäuresalz aus dem Salz der 2-Formyl-benzolsulfonsäure oder deren Acetalderivaten besteht oder aus dem Salz der 4-Formylben-zolsulfonsäure oder deren Acetalderivaten besteht.

35 7. Verfahren zur Herstellung der Polycarbonatformmassen der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die halogenfreien Sulfonsäuresalze der aromatischen Aldehyde oder der Acetale dieser Aldehyde entweder als solche oder in Form eines Polycarbonatkonzentrats mit dem flammwidrig auszurüstenden Polycarbonatharz in üblicher Weise vermischt und anschließend verarbeitet.

40 8. Polycarbonatformmassen des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich anorganische Sulfate enthalten.

9. Verfahren zur Herstellung der Polycarbonatformmassen des Anspruchs 8 gemäß Verfahren des Anspruchs 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich anorganische Sulfate zumischt.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 4907

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)						
A	US-A-4 533 690 (N.R. ROSENQUIST) * Zusammenfassung; Ansprüche *	1-7	C08L69/00 C08K5/42						
A	FR-A-2 367 797 (GENERAL ELECTRIC CO.) * Ansprüche *	1-7							
D	* Seite 7; Tabellen * & US-A-4 104 246	-----							
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)									
C08K									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Rechercheort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>04 NOVEMBER 1992</td> <td>METTLER R.M.</td> </tr> </table>				Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	04 NOVEMBER 1992	METTLER R.M.
Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	04 NOVEMBER 1992	METTLER R.M.							
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument							
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur									